

1/1 - (C) WPI / DERWENT
AN - 1998-524530 [45]
AP - JP19970250905 19970916
PR - JP19960243406 19960913
TI - Photocatalyst powder containing fine titanium di:oxide particles -
prepared by adding titania seed crystals to aqueous titanyl sulphate,
hydrolysing, heating to remove crystallisation water, and pulverising
IW - PHOTOCATALYST POWDER CONTAIN FINE TITANIUM DI OXIDE PARTICLE
PREPARATION ADD TITANIA SEED CRYSTAL AQUEOUS TITANYL SULPHATE
HYDROLYSIS HEAT REMOVE CRYSTAL WATER PULVERISE
PA - (FURM) FURUKAWA KIKAI KINZOKU KK
- (TOUP-N) TOUPE KK
PN - JP10230169 A 19980902 DW199845 B01J35/02 019pp
ORD - 1998-09-02
IC - B01D53/86 ; B01J21/06 ; B01J35/02 ; B05D7/00 ; B05D7/24 ; C01G23/047 ;
E04B1/62 ; E04C2/04
FS - CPI;GMPI
DC - E32 J04 L02 P42 Q43 Q44
AB - J10230169 Photocatalyst powder is claimed which contains fine titanium
dioxide particles with crystallite diameters of at least 6-20 nm and
specific surface areas of 130-350 m2/g. Also claimed is the
preparation of fine titanium dioxide particles by adding titanium
dioxide seed crystals to an aqueous solution of titanyl sulphate and
hydrolysing to obtain titanium oxide hydrate, heating the titanium
oxide hydrate to remove crystallisation water, and pulverising the
product, whereby the anatase titanium dioxide is used as the seed
crystals and the titanium oxide hydrate is heated for the removal of
crystallisation water at a temperature of at least 100-400 deg.C.
- ADVANTAGE - The photocatalyst has high photocatalytic activity and
effectively removes hazardous matter from the environment.
- (Dwg.1/4)

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-230169

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月2日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

B 0 1 J 35/02

Z A B

B 0 1 J 35/02

Z A B J

B 0 1 D 53/86

21/06

A

B 0 1 J 21/06

B 0 5 D 7/00

L

B 0 5 D 7/00

7/24

3 0 3 B

7/24

3 0 3

C 0 1 G 23/047

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平9-250905

(22) 出願日

平成9年(1997) 9月16日

(31) 優先権主張番号

特願平8-243406

(32) 優先日

平8(1996) 9月13日

(33) 優先権主張国

日本 (J P)

(71) 出願人 000165974

古河機械金属株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(71) 出願人 391011157

株式会社トウベ

大阪府堺市築港新町一丁目5番地11

(72) 発明者 大島 健二

大阪府大阪市西淀川区大野三丁目7番196

号 古河機械金属株式会社大阪工場内

(72) 発明者 高本 尚祺

大阪府大阪市西淀川区大野三丁目7番196

号 古河機械金属株式会社大阪工場内

(74) 代理人 弁理士 森 哲也 (外4名)

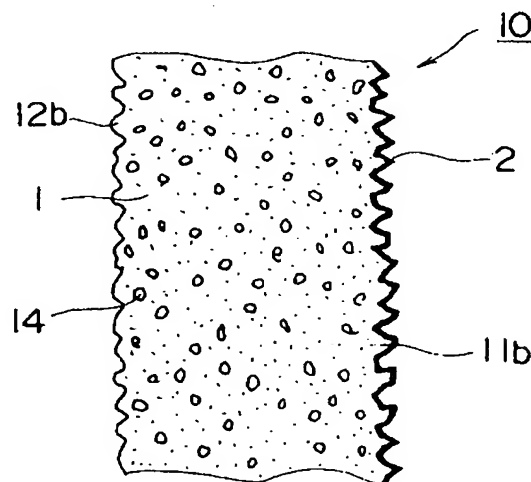
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光触媒粉末、二酸化チタン微粒子の製造方法、塗料、建材

(57) 【要約】

【課題】環境中の有害物質除去および環境浄化に適した、光触媒活性が高い二酸化チタン、塗料、および建材を得る。

【解決手段】A L Cパネル1の凹凸11b面に、酸化チタン微粒子を含有する塗膜2を形成することにより、建材10を得る。この塗膜2は、シリコン系樹脂液に酸化チタン微粒子を分散混合したものである。酸化チタン微粒子の含有率は塗料の全固形分の50～75重量%とする。二酸化チタン微粒子としては、結晶子径が6nm以上20nm未満であり、且つ比表面積が130～350m²/gであるものを用いる。このような二酸化チタン微粒子は、硫酸法で二酸化チタンを得る場合に、含水酸化チタンの加熱処理温度を100℃以上400℃以下とすることにより得られる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 結晶子径が6 nm以上20 nm未満であり、且つ比表面積が $130\text{ m}^2/\text{g} \sim 350\text{ m}^2/\text{g}$ である二酸化チタン微粒子を含有することを特徴とする光触媒粉末。

【請求項2】 硫酸チタニル水溶液に種子結晶（結晶核となる二酸化チタン）を添加して加水分解することにより含水酸化チタンを得、得られた含水酸化チタンを加熱して結晶水を除去した後、粉碎して二酸化チタンの微粒子を得る二酸化チタン微粒子の製造方法において、種子結晶としてアナターゼ型の二酸化チタンを用い、結晶水除去のための加熱処理を 100°C 以上 400°C 以下の温度で行うことを特徴とする二酸化チタン微粒子の製造方法。

【請求項3】 硫酸チタニル水溶液の濃度は TiO_2 換算で $230 \sim 300\text{ g/l}$ であり、種子結晶の添加率は硫酸チタニルの TiO_2 換算値に対して0.2～5重量%であり、硫酸チタニル水溶液の加水分解処理時間は1～6時間であり、粉碎方法としては、衝撃粉碎機による粉碎、流体粉碎機による過熱圧縮空気を用いた粉碎、および流体粉碎機による過熱圧縮蒸気を用いた粉碎のうちのいずれかの方法を採用することを特徴とする請求項2記載の二酸化チタン微粒子の製造方法。

【請求項4】 結晶子径が6 nm以上20 nm未満であり且つ比表面積が $130\text{ m}^2/\text{g} \sim 350\text{ m}^2/\text{g}$ である二酸化チタン微粒子の少なくとも表面に、 SiO_2 が0.1重量%以上5重量%以下の割合で存在している複合微粒子を含有することを特徴とする光触媒粉末。

【請求項5】 結晶子径が6 nm以上20 nm未満であり且つ比表面積が $130\text{ m}^2/\text{g} \sim 350\text{ m}^2/\text{g}$ である二酸化チタン微粒子の少なくとも表面に、 Al_2O_3 が0.1重量%以上5重量%以下の割合で存在している複合微粒子を含有することを特徴とする光触媒粉末。

【請求項6】 結晶子径が6 nm以上20 nm未満であり且つ比表面積が $130\text{ m}^2/\text{g} \sim 350\text{ m}^2/\text{g}$ である二酸化チタン微粒子が、多孔質粒子の表面に固定されている複合微粒子を含有することを特徴とする光触媒粉末。

【請求項7】 オルガノアルコキシシランの部分加水分解縮合物を含有するシリコン樹脂液に、請求項1および請求項4～6の少なくともいずれか一つに記載の光触媒粉末が分散混合されていることを特徴とする塗料。

【請求項8】 前記シリコン樹脂液は、オルガノアルコキシシランの部分加水分解縮合物を、全オルガノアルコキシシランの20重量%以上の割合で含有するものであることを特徴とする請求項7記載の塗料。

【請求項9】 前記シリコン樹脂液は、シリカ系微粒子を含有することを特徴とする請求項8記載の塗料。

【請求項10】 溶剤を除いた全重量に対する光触媒粉末の含有率は30～80重量%であることを特徴とする

請求項9記載の塗料。

【請求項11】 活性炭および／または四酸化三鉄(Fe_3O_4)からなる微粒子を含有することを特徴とする請求項10記載の塗料。

【請求項12】 表面が凹凸状に形成された板材の凹凸状表面に、酸化チタン微粒子を含有する塗料を塗布して形成したことを特徴とする建材。

【請求項13】 表面が凹凸状に形成された板材の凹凸状表面に、請求項7～11のいずれか一つに記載の塗料を塗布して形成したことを特徴とする建材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、環境中の有害物質（例えば、大気中の窒素酸化物・硫酸酸化物・有機塩素化合物・悪臭物質・汚れ成分等、水中の有機塩素化合物・悪臭物質・着色成分等）の除去と、アオコ等の藻類増殖抑制、抗菌・抗ウィルス・抗黴等の環境浄化に対して、高い光触媒機能を発揮することができる光触媒粉末に関する。また、このような光触媒粉末として好適な二酸化チタン微粒子の製造方法、さらには、このような光触媒粉末の光触媒作用が最大限に発揮できる塗料および建材に関する。

【0002】

【従来の技術】大都市などの交通量の激しい道路周辺では、自動車の排気ガスによって大気中に含まれる窒素酸化物(NO_x)濃度が高く、深刻な問題となっている。そのため、発生源である自動車側で排気ガス対策がなされているが、これだけでは不十分であり、従来より、大気中に放出された窒素酸化物を効果的に除去する方法が求められ、種々の方法が提案されている。

【0003】例えば、特開平7-331120号公報には、光触媒作用により窒素酸化物を除去する作用を有する塗料（チタニア（二酸化チタン）微粒子を含む塗料）を、窒素酸化物を含む大気中に晒される構造物に塗布することが記載されている。また、特開平6-315614号公報には、二酸化チタンを含む粉末をフッ素樹脂などのバインダに混合してシート状やパネル状に成形し、このシートやパネルを、建材の窒素酸化物を含む大気中に晒される面に張り付けることが記載されている。

【0004】化合物半導体である二酸化チタンには以下のような性質がある。すなわち、酸化チタンの粒子に紫外線を照射すると、電子が励起されて価電子帯から伝導帯に移動し、価電子帯に正孔が生じる。伝導帯に移動した電子は強い還元能を有し、価電子帯に生じた正孔は強い酸化能を有するため、これらと大気中の酸素や水が結合して、水酸ラジカルなどの強力な酸化剤が生じ、これが二酸化チタン粒子の表面に存在するようになる。

【0005】したがって、窒素酸化物を含む大気中に二酸化チタン粒子が存在すると、窒素酸化物はこの水酸ラジカルにより酸化されて硝酸となる。また、硝酸は雨水

などによって容易に二酸化チタン粒子の表面から洗い流されるため、二酸化チタンの光触媒活性は容易に再生される。

【0006】このように、二酸化チタンの粒子を、構造物や建材の窒素酸化物を含む大気中に晒される面に存在させることにより、大気中に放出された窒素酸化物を除去することが理論的に可能であることは公知である。

【0007】また、従来の窒素酸化物除去用の光触媒粉末を構成する二酸化チタン粒子としては、触媒学会の参照光触媒となっているP-25 (Degussa社製：結晶子径20nm、比表面積78m²/g；本発明者による測定値)が挙げられる。

【0008】さらに、二酸化チタン粒子の光触媒作用は、窒素酸化物以外の有害物質を浄化する場合にも有効であることが確認されている。例えば、「表面科学 16, 3, 206-208 (1995)」では、P-25をハニカムに担持してアセトアルデヒドが分解されることを報告している。また、「染料と薬品 40, 2, 44-58 (1995)」では、P-25が水中の有害有機物質の分解に有効であることを報告している。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、実際に、前述のようにして大気中の窒素酸化物を除去する場合には、使用する二酸化チタンの性状や粒径、二酸化チタン粒子を構造物等の表面に存在させるためのバインダ(酸化チタンを塗料に含有させる場合には塗料の塗膜形成成分)の種類、二酸化チタンを存在させる構造物の材質等に応じて、二酸化チタンが発揮する光触媒作用の大きさは著しく異なる。すなわち、大気中に放出された窒素酸化物を二酸化チタンの光触媒作用を利用して除去する方法は、実用的な技術として確立されてはいないものである。

【0010】また、大気中の窒素酸化物除去以外の環境中の有害物質の除去や環境浄化に関しても、より高い光触媒作用を発揮できる二酸化チタンが求められている。本発明は、このような従来技術の問題点に着目してなされたものであり、二酸化チタンの光触媒作用を利用して環境中の有害物質除去および環境浄化を行う方法において、光触媒活性をより高くすること、光触媒活性をより長時間持続させること、光触媒作用が最大限に発揮できるようにすることを課題とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明は、結晶子径が6nm以上20nm未満であり、且つ比表面積が130m²/g～350m²/gである二酸化チタン微粒子を含有することを特徴とする光触媒粉末を提供する。ここで、結晶子径とは、X線回折データよりSchellerの式を用いて算出される結晶の基本粒径のことを意味する。

【0012】結晶子径が6nm以上20nm未満であ

り、且つ比表面積が130m²/g～350m²/gであるアナターゼ型の二酸化チタン微粒子は、窒素酸化物を除去する光触媒としての活性が非常に高い。すなわち、二酸化チタンの光触媒活性は粒径が小さいほど大きくなるが、結晶子径が6nm未満であると、量子サイズ効果により、光触媒作用を効果的に発揮する照射波長が短波長域に移行するため、特殊な光源が必要となり、大気中に露出して使用する場合には好ましくない。

【0013】したがって、本発明の光触媒粉末は、大気中に露出して使用する場合に、窒素酸化物等の環境中の有害物質除去および環境浄化用の光触媒としての活性が特に高いものとなる。

【0014】本発明はまた、硫酸チタニル水溶液に種子結晶(結晶核となる二酸化チタン)を添加して加水分解することにより含水酸化チタンを得、得られた含水酸化チタンを加熱して結晶水を除去した後、粉碎して二酸化チタンの微粒子を得る二酸化チタン微粒子の製造方法(硫酸法)において、種子結晶としてアナターゼ型の二酸化チタンを用い、結晶水除去のための加熱処理を100℃以上400℃以下の温度で行うことを特徴とする二酸化チタン微粒子の製造方法を提供する。

【0015】これにより、結晶子径が6nm以上20nm未満であり、且つ比表面積が130m²/g～350m²/gであるアナターゼ型の二酸化チタンが得られる。なお、前記加熱処理温度は110～350℃であることが好ましく、110～150℃であることがより好ましい。

【0016】本発明の方法において、硫酸チタニル水溶液の濃度をTiO₂換算で230～300g/リットルとし、種子結晶の添加率を硫酸チタニルのTiO₂換算値に対して0.2～5重量%とし、硫酸チタニル水溶液の加水分解処理時間を1～6時間とし、粉碎方法として、衝撃粉碎機による粉碎、流体粉碎機による過熱圧縮空気をを用いた粉碎、および流体粉碎機による過熱圧縮蒸気を用いた粉碎のうちのいずれかの方法を採用することが好ましい。

【0017】粉碎条件としては、衝撃粉碎機の場合には、粉碎ハンマーの周速度が80m/sec程度とすることが好ましく、流体粉碎機による過熱圧縮空気粉碎の場合には、粉碎圧力を5～8.5kg/cm²とすることが好ましく、流体粉碎機による過熱圧縮蒸気粉碎の場合には、粉碎圧力を8.5～12kg/cm²とすることが好ましい。粉碎方法としては粉碎強度が大きい方法を採用することが好ましく、前記三つの粉碎方法のうち、流体粉碎機による過熱圧縮蒸気を用いた粉碎が最も好ましく、流体粉碎機による過熱圧縮空気をを用いた粉碎が次に好ましい。

【0018】種子結晶とするアナターゼ型の二酸化チタンは、所定濃度の硫酸チタニル水溶液をアルカリ中和後、熟成することによりスラリー状で得ることができ

る。例えば、濃度が TiO_2 換算で $200\sim 300\text{ g/l}$ の硫酸チタニル水溶液をアルカリにより中和後、熟成することにより、予め $10\sim 50\text{ g/l}$ のアナターゼ型の二酸化チタンを含むスラリーを得る。そして、このスラリーを、濃度が TiO_2 換算で $230\sim 300\text{ g/l}$ の硫酸チタニル水溶液に対して、スラリー中の TiO_2 が、硫酸チタニルの TiO_2 換算値に対して $0.2\sim 5$ 重量%となる比率で添加した後に、加水分解処理を行う。

【0019】前記中和処理に用いるアルカリ源としては、種々のアルカリが使用可能であるが、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸アンモニウム、アンモニアを用いることが好ましい。

【0020】本発明はまた、結晶子径が 6 nm 以上 20 nm 未満であり且つ比表面積が $130\text{ m}^2/\text{g}\sim 350\text{ m}^2/\text{g}$ である二酸化チタン微粒子の少なくとも表面に（すなわち、表面のみか表面と内部の両方に）、 SiO_2 が 0.1 重量%以上 5 重量%以下の割合で存在している複合微粒子を含有することを特徴とする光触媒粉末を提供する。

【0021】前記複合微粒子は、本発明の方法でアナターゼ型の二酸化チタンを得る方法を採用し、加水分解を硫酸チタニル水溶液に種子結晶とともに珪素化合物を添加して行うか、加水分解して得られた含水酸化チタン中に珪素化合物を添加して中和する工程を加えることにより得ることができる。

【0022】添加する珪素化合物としてはシリカゾルや有機珪素化合物が好ましい。中和剤に用いるアルカリ源としては、種々のアルカリが可能であるが、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸アンモニウム、アンモニアを用いることが好ましい。

【0023】本発明はまた、結晶子径が 6 nm 以上 20 nm 未満であり且つ比表面積が $130\text{ m}^2/\text{g}\sim 350\text{ m}^2/\text{g}$ である二酸化チタン微粒子の少なくとも表面に（すなわち、表面のみか表面と内部の両方に）、 Al_2O_3 が 0.1 重量%以上 5 重量%以下の割合で存在している複合微粒子を含有することを特徴とする光触媒粉末を提供する。

【0024】前記複合微粒子は、本発明の方法でアナターゼ型の二酸化チタンを得る方法を採用し、加水分解を硫酸チタニル水溶液に種子結晶とともにアルミニウム化合物を添加して行うか、加水分解して得られた含水酸化チタン中にアルミニウム化合物を添加して中和する工程を加えることにより得ることができる。

【0025】添加するアルミニウム化合物としては、酸性化合物であればいずれでも良いが、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、アルミナゾルが好ましい。中和剤に用いるアルカリ源としては、種々のアルカリが可能であるが、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸アンモニウム、アンモニアを用いることが好ま

しい。

【0026】本発明はまた、結晶子径が 6 nm 以上 20 nm 未満であり且つ比表面積が $130\text{ m}^2/\text{g}\sim 350\text{ m}^2/\text{g}$ である二酸化チタン微粒子が、多孔質粒子の表面に固定されている複合微粒子を含有することを特徴とする光触媒粉末を提供する。

【0027】前記複合微粒子は、本発明の方法でアナターゼ型の二酸化チタンを得る方法を採用し、加水分解を硫酸チタニル水溶液に種子結晶とともに多孔質粒子を添加して行うか、加水分解して得られた含水酸化チタン中に多孔質粒子を添加する工程を加えるか、加水分解の代わりに硫酸チタニル水溶液に種子結晶とともに多孔質粒子を添加して中和処理を行うことにより得ることができる。

【0028】添加する多孔質粒子としては、例えば、ゼオライト、シリカゲル、活性炭、シラスバルーンなどが挙げられる。複合微粒子中の多孔質粒子の含有率は、複合微粒子全重量の 1 重量%～ 99.9 重量%の範囲とすることが好ましい。

【0029】本発明はまた、オルガノアルコキシシランの部分加水分解縮合物を含有するシリコーン樹脂液に、請求項1および請求項4～6の少なくともいずれか一つに記載の光触媒粉末が分散混合されていることを特徴とする塗料を提供する。この塗料によれば、オルガノポリシロキサンからなるシリコーン樹脂に光触媒粉末が分散した塗膜が得られるため、屋外における塗膜の耐久性が高く、光触媒作用が長期に渡って発揮される。

【0030】本発明の塗料は、前記シリコーン樹脂液が、オルガノアルコキシシランの部分加水分解縮合物を、全オルガノアルコキシシランの 20 重量%以上の割合で含有するものであることが好ましい。この含有率が 20 重量%未満であると、塗料としての安定性（例えば貯蔵安定性）が低下する。

【0031】本発明の塗料は、前記シリコーン樹脂液がシリカ系微粒子を含有するものであることが好ましい。本発明の塗料は、溶剤を除いた全重量に対する光触媒粉末の含有率は $30\sim 80$ 重量%であることが好ましい。この含有率が 30 重量%未満であると、光触媒粉末による窒素酸化物の除去効果が不十分であり、 80 重量%を超えると、相対的に塗膜形成成分の含有量が少なくすぎて塗膜が形成されなくなる。光触媒粉末の含有率の好ましい範囲は $50\sim 75$ 重量%であり、より好ましい範囲は $60\sim 75$ 重量%である。

【0032】本発明の塗料は、活性炭および/または四酸化三鉄(Fe_3O_4)からなる微粒子を含有することが好ましい。この微粒子は、光触媒粉末との合計量に対して $0.5\sim 20$ 重量%となる割合（光触媒粉末に対する置換率）で含有していることが好ましく、この含有率は $1.0\sim 10$ 重量%であることがより好ましい。

【0033】本発明はまた、表面が凹凸状に形成された

板材の凹凸状表面に、酸化チタン微粒子を含有する塗料を塗布して形成したことを特徴とする建材を提供する。この酸化チタンは、 TiO_2 および/または $\text{TiO}(\text{OH})_2$ を意味する。

【0034】本発明はまた、表面が凹凸状に形成された板材の凹凸状表面に、請求項7～11のいずれか一つに記載の塗料を塗布して形成したことを特徴とする建材を提供する。

【0035】前記板材としては、ALCパネル (Autoclaved Light Weight Concrete Panel: セメントペーストに発泡剤を加えオートクレーブ養生を行って製造される軽量気泡コンクリート板) が挙げられる。このALCパネルは、発泡により内部は多孔質に形成され、表面は凹凸状に形成されている。

【0036】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態について説明する。図1は本発明の一実施形態に相当する建材の概略断面図であり、図2はその部分拡大図である。

【0037】これらの図に示すように、この建材10は、長方形のALCパネル(板材)1と、その表面に形成された光触媒用の酸化チタン微粒子を含有する塗膜2とで構成される。ALCパネル1の内部には発泡に伴う多数の孔14が存在し、各面11、12には発泡に伴う凹凸11b、12bが存在している。このALCパネル1の一方の面11全体、他方の面12の縁部12a、および四つの端面13に、光触媒用の酸化チタン微粒子を含有する塗料を塗布して、塗膜2を形成した。

【0038】前記塗料としては、結晶子径(X線回折データよりSchellerの式を用いて算出される結晶の基本粒径)が例えば9.0nm以下であり、BET一点法による比表面積が例えば290 m^2/g 以上である酸化チタン微粒子がシリコン系樹脂液に分散混合され、塗料の溶剤を除いた全重量に対する酸化チタン微粒子の含有率が例えば80重量%であるものを使用する。

【0039】したがって、この建材10を、塗膜2が形成された凹凸状の面11が窒素酸化物を含む大気中に晒されるように設置することにより、表面が平らな面に同じ塗膜が形成されている場合よりも表面積が大きい分だけ大気中の窒素酸化物が塗膜2に接触しやすくなるた *

*め、大気中の窒素酸化物を効果的に除去することができる。

【0040】なお、前記実施形態では、表面が凹凸状に形成された板材としてALCパネル1を使用しているが、これに限定されず、吸音板や遮音板として通常使用されている板材、また、インターロッキングブロック等でもよい。

【0041】

【実施例】次に、具体的な実施例について説明する。

<実施例A>

〔塗料〕塗料に分散させる酸化チタン微粒子として、下記の8種類を用意した。

【0042】①DN-21A(1)

②DN-21A(2)

③DN-1-0

④DN-S1

⑤DN-1

⑥DN-7

⑦FA-55W

⑧P-25

①～⑦は古河機械金属(株)の商品名、⑧はDegussa社の商品名である。

【0043】なお、①～⑦は硫酸法により作製されたものであり、最高処理温度(粉碎前の加熱処理温度)がそれぞれ異なる。また、①と②の違いは、乾燥後の粉碎圧力が①では6.5 kg/cm^2 (過熱圧縮空気による粉碎)であるのに対して、②では9.5 kg/cm^2 (過熱圧縮蒸気による粉碎)である。③～⑥の乾燥後の粉碎圧力は①と同じである。

【0044】前記各酸化チタンの結晶状態を調べるためにX線回折を行った。その結果を図3に示す。また、得られたX線回折データからSchellerの式を用いて結晶子径を算出した。また、マイクロメトリック社のFlow Sorb2-2300を用い、BET一点法による比表面積を測定した。その結果を下記の表1に示す。また、表1には、製造工程中での最高処理温度(粉碎前の加熱処理温度)を併せて示す。

【0045】

【表1】

		最高処理温度(°C)	結晶子径(nm)	比表面積(m^2/g)
①	DN-21A(1)	110	6.8	320
②	DN-21A(2)	110	6.8	340
③	DN-1-0	150	9.0	290
④	DN-S1	350	14.1	130
⑤	DN-1	530	22.2	72
⑥	DN-7	600	24.2	60
⑧	P-25	—	20.0	78

【0046】図3から分かるように、⑤は、 $2\theta = 25$ 、3付近にアナターゼ型結晶構造に起因するピークが、 $2\theta = 27.5$ 付近にルチル型結晶構造に起因するピークが見られる。①(②)、③～⑥は、ルチル型結晶構造に起因するピークは見られず、アナターゼ型結晶構造に起因するピークのみが見られる。また、最高処理温度が高くなるに従ってアナターゼ型結晶構造に起因するピークがシャープになり、結晶性が高くなることが分かる。また、最高処理温度が低いほど結晶子径は小さく、比表面積は大きくなっていることが分かる。

【0047】なお、酸化チタン⑦は顔料用であって、比表面積は $8\text{m}^2/\text{g}$ 、結晶子径は 118nm 、結晶型はアナターゼ型である。一方、酸化チタン微粒子を分散させる樹脂液として、オルガノアルコキシシランの加水分解縮合物を全オルガノアルコキシシランに対して40重量%含むシリコン系樹脂液((株)トウペ製 ポーセリン#200 クリヤー)を用意した。

【0048】この樹脂液と前述の各酸化チタンを、湿式分散機で十分に混合することにより、酸化チタン微粒子を含有する塗料を作製した。この時、塗料の固形分全重量に対する酸化チタン微粒子の含有率が、下記の表2に示す各設定値(「微粒子含有率」の項に記載)となるように混合した。

〔板材〕前述の塗料を塗布する板材として、日本シボレックス工業(株)のALCパネル(平面寸法 $300\text{mm} \times 50\text{mm}$)を用意した。このALCパネルは全面が mm 単位の凹凸状になっていて、その凹凸が目視で分かる。

【0049】また、比較のために、同じ形状のコンクリートパネルで、表面が目視では平滑面に見えるものを用意した。

〔建材〕下記の表2に示す組合せで、板材の表面(前記実施形態と同様の部分)に塗料を塗布量 $150\text{g}/\text{m}^2$ で塗布することにより、各種建材(実験No. 1～12)を作製した。また、比較のために、前記ALCパネルで塗装しないもの(実験No. 13)、酸化チタン①を70重量%含むフッ素樹脂製シートを前記板材と同じ形状のスレートの表面に固定したもの(実験No. 14)、酸化チタン①を50重量%の割合で石膏またはセメントに直接混合したものを前記スレート上で硬化させたもの(実験No. 15, 16)を用意した。

〔評価〕各建材による窒素酸化物の除去効果を評価するための実験を、図4に示す実験装置を用いて行った。

【0050】この実験装置は、定量エアポンプ3、相对湿度調整部4、ガス流量調節弁5、一酸化窒素の標準ガス(NO濃度 75ppm)が入ったポンベ6、反応ガス混合器7、反応セル9、反応セル9の入口側と出口側の三方バルブ81、82、バイパス配管83、温湿度計15、化学発光式の窒素酸化物濃度計16、およびブラックライト蛍光ランプ(20W)17で構成されている。

【0051】反応セル9は、上側が開放された建材10を収める容器91と、この容器91の蓋となる透明石英ガラス板92とで構成され、容器91に気体導入口91aと気体排出口91bとを備えている。バイパス配管83は、反応ガス混合器7から出た気体を反応セル9を通さずに窒素酸化物濃度計16に導入するためのものであり、両三方バルブ81、82の間に接続されている。また、ブラックライト蛍光ランプ17は、反応セル9の上方に設置されている。

10 【0052】この実験装置の反応セル9内に、塗膜2側を上にして測定対象の建材10を設置し、常温常圧下で、以下の方法により窒素酸化物の除去率の測定を行った。

①定量エアポンプ3により取り込んで相对湿度調整部4を通した空気と、ポンベ6からの一酸化窒素の標準ガスを、各流量に調整されたガス流量調節弁5を通して反応ガス混合器7に導入することにより、入口側の三方バルブ81を介して建材10が設置された反応セル9内に、相对湿度50%、一酸化窒素濃度 0.4ppm の反応ガスを毎分4リットル流す。

20 ②これと同時に、ブラックライト蛍光ランプ17を発光させて反応セル9の上面に紫外線を照射し、建材10の塗膜2に含まれる酸化チタンの光触媒作用による一酸化窒素の酸化反応を生じさせる。このとき、建材10の表面への紫外線照射強度が $1\text{mW}/\text{cm}^2$ となるようにする。

③各三方バルブ81、82を切り換えて、反応セル9の入口と出口における通気ガス中の一酸化窒素濃度を、それぞれ窒素酸化物濃度計16で測定する。測定値から、反応セル9内での反応による一酸化窒素除去率を求める。

④測定を終えた建材10を反応セル9より取り出し、1リットルのイオン交換水を入れて光を遮蔽したメスシリンダー内に5分間浸漬させることにより、前記反応に伴い酸化チタンに保持されている硝酸を溶出させる。

⑤硝酸の溶出を終えた建材10を乾燥させ、①～③の操作により再度、反応セル9の入口と出口における通気ガス中の一酸化窒素濃度を測定し、一酸化窒素除去率を求めて、水洗浄による光触媒活性の再生を確認する。

40 【0053】各建材について、紫外線照射時点から1時間毎に①～⑤を行い、反応セル9の入口と出口における通気ガス中の一酸化窒素濃度を、1回目および2回目(洗浄乾燥後)について測定し、それぞれNO除去率を算出した。これを紫外線照射時間(反応時間)が18時間になるまで続けた。その結果を、1回目については下記の表3に、2回目については下記の表4にそれぞれ示す。また、各NO除去率の18時間での平均値を、各建材の構成と共に下記の表2に併せて示す。

【0054】

50 【表2】

実験 No	建 材 の 構 成			NO除去率 (18時間平均: %)	
	塗料中の酸化チタン 微粒子の種類	微粒子含有 率 (wt%)	板材	1回目	2回目 (洗浄乾燥後)
1	①(DN-21A(1))	50	ALC	13.2	13.4
2	①	70	ALC	44.5	45.0
3	①	75	ALC	68.5	69.1
4	①	80	ALC	76.0	75.7
5	①	70	コンクリート	22.1	22.0
6	②(DN-21A(2))	80	ALC	82.4	82.7
7	③(DN-1-0)	70	ALC	38.8	38.5
8	④(DN-S1)	70	ALC	18.3	18.4
9	⑤(DN-1)	70	ALC	9.5	9.5
10	⑥(DN-7)	70	ALC	7.1	7.0
11	⑧(P-25)	70	ALC	14.6	14.4
12	⑦(PA-55W)	70	ALC	1.2	1.1
13	未塗装のALC			0.0	0.0
14	酸化チタン微粒子①70wt%含有 フッ素樹脂製シート			33.5	29.0
15	酸化チタン微粒子①50wt%含有セト板			12.6	13.0
16	酸化チタン微粒子①50wt%含有石膏板			10.4	10.4

【0055】

* * 【表3】

反応 時間	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8	No.9	No.10	No.11	No.12	No.13	No.14	No.15	No.16
	NO 除去率 (%)	NO 除去率 (%)	NO 除去率 (%)	NO 除去率 (%)	NO 除去率 (%)	NO 除去率 (%)	NO 除去率 (%)	NO 除去率 (%)	NO 除去率 (%)	NO 除去率 (%)	NO 除去率 (%)	NO 除去率 (%)	NO 除去率 (%)	NO 除去率 (%)	NO 除去率 (%)	NO 除去率 (%)
1	13.5	46.5	71.5	79.3	22.8	86.8	40.3	18.8	9.8	7.3	15.0	1.3	0.0	34.5	13.0	10.5
2	13.5	46.5	71.5	79.3	22.8	86.5	40.3	18.8	9.8	7.3	15.0	1.3	0.0	34.5	12.8	10.5
3	13.5	46.5	71.3	79.0	22.8	86.3	40.3	18.8	9.8	7.3	15.0	1.3	0.0	34.5	13.0	10.8
4	13.5	46.5	71.0	78.8	22.8	85.8	40.3	18.8	9.8	7.3	15.0	1.3	0.0	34.5	13.0	10.8
5	13.5	46.3	70.8	78.3	22.8	85.3	40.3	18.8	9.8	7.3	15.0	1.3	0.0	34.3	13.3	10.8
6	13.5	46.0	70.3	78.0	22.5	84.8	40.0	18.8	9.8	7.3	15.0	1.3	0.0	34.3	13.0	10.5
7	13.3	45.5	70.0	77.5	22.5	84.0	39.8	18.5	9.8	7.3	14.8	1.3	0.0	34.0	13.0	10.5
8	13.3	45.3	69.5	77.0	22.3	83.5	39.5	18.5	9.8	7.3	14.8	1.3	0.0	34.0	12.8	10.5
9	13.3	45.0	69.0	76.5	22.3	82.8	39.3	18.5	9.5	7.0	14.8	1.3	0.0	33.8	12.8	10.5
10	13.3	44.5	68.5	76.0	22.0	82.3	39.0	18.5	9.5	7.0	14.8	1.3	0.0	33.5	12.5	10.3
11	13.0	44.3	68.0	75.5	22.0	81.5	38.8	18.5	9.5	7.0	14.5	1.3	0.0	33.3	12.5	10.3
12	13.0	43.8	67.5	75.0	21.8	80.8	38.5	18.3	9.5	7.0	14.5	1.3	0.0	33.0	12.5	10.3
13	13.0	43.5	67.0	74.3	21.8	80.3	38.0	18.3	9.5	7.0	14.5	1.0	0.0	33.0	12.3	10.3
14	13.0	43.0	66.5	73.8	21.5	79.8	37.5	18.0	9.3	7.0	14.3	1.0	0.0	32.8	12.3	10.0
15	13.0	42.5	66.0	73.0	21.5	79.0	37.3	17.8	9.3	6.8	14.3	1.0	0.0	32.5	12.0	10.0
16	12.8	42.3	65.5	72.5	21.3	78.3	36.8	17.5	9.3	6.8	14.0	1.0	0.0	32.3	12.0	10.0
17	12.5	41.8	64.8	72.0	21.0	77.8	36.5	17.5	9.0	6.8	14.0	1.0	0.0	32.0	12.0	10.0
18	12.5	41.5	64.3	71.3	21.0	77.0	36.0	17.3	9.0	6.8	13.8	1.0	0.0	31.5	11.8	10.0
平均	13.2	44.5	68.5	76.6	22.1	82.4	38.8	18.3	9.5	7.1	14.6	1.2	0.0	33.5	12.6	10.4

【0056】

* * 【表4】

13

14

反応 時間	Na1	Na2	Na3	Na4	Na5	Na6	Na7	Na8	Na9	Na10	Na11	Na12	Na13	Na14	Na15	Na16
	NO 除去率 (%)	NO 除去率 (%)	NO 除去率 (%)	NO 除去率 (%)	NO 除去率 (%)	NO 除去率 (%)	NO 除去率 (%)	NO 除去率 (%)	NO 除去率 (%)	NO 除去率 (%)	NO 除去率 (%)	NO 除去率 (%)	NO 除去率 (%)	NO 除去率 (%)	NO 除去率 (%)	NO 除去率 (%)
1	13.8	47.0	71.3	79.3	22.5	87.0	40.3	18.8	9.8	7.3	14.8	1.3	0.0	32.5	13.3	10.8
2	13.8	47.0	71.3	79.3	22.5	86.8	40.3	18.8	9.8	7.3	14.8	1.3	0.0	32.0	13.3	10.8
3	13.8	47.0	71.3	79.0	22.5	86.5	40.3	18.8	9.8	7.3	14.8	1.3	0.0	31.8	13.5	10.8
4	13.8	47.0	71.3	78.8	22.5	86.3	40.3	18.8	9.8	7.3	14.8	1.3	0.0	31.3	13.5	10.8
5	13.8	46.8	71.0	78.3	22.5	85.5	40.0	18.8	9.8	7.3	14.8	1.3	0.0	30.8	13.3	10.8
6	13.8	46.5	71.0	78.0	22.5	84.8	40.0	18.8	9.8	7.3	14.8	1.3	0.0	30.3	13.3	10.8
7	13.5	46.3	70.8	77.3	22.3	84.3	39.8	18.8	9.8	7.0	14.8	1.0	0.0	29.8	13.3	10.5
8	13.5	45.8	70.3	76.8	22.3	83.8	39.5	18.5	9.5	7.0	14.5	1.0	0.0	29.5	13.3	10.5
9	13.5	45.5	70.0	76.3	22.3	83.0	39.3	18.5	9.5	7.0	14.5	1.0	0.0	29.0	13.0	10.5
10	13.3	45.0	69.5	75.8	22.3	82.3	38.8	18.5	9.5	7.0	14.5	1.0	0.0	28.5	13.0	10.5
11	13.3	44.8	69.0	75.0	22.0	81.8	38.3	18.5	9.5	7.0	14.5	1.0	0.0	28.0	13.0	10.3
12	13.3	44.3	68.5	74.5	22.0	81.0	37.8	18.3	9.5	7.0	14.3	1.0	0.0	27.8	12.8	10.3
13	13.0	44.0	68.0	73.8	21.8	80.5	37.3	18.0	9.3	7.0	14.3	1.0	0.0	27.3	12.8	10.3
14	13.0	43.5	67.5	73.3	21.8	80.0	36.8	18.0	9.3	6.8	14.3	1.0	0.0	27.0	12.8	10.3
15	13.0	43.0	67.0	72.8	21.5	79.3	36.5	17.8	9.3	6.8	14.0	1.0	0.0	26.8	12.5	10.0
16	12.8	42.8	66.3	72.0	21.3	78.5	36.3	17.8	9.3	6.8	13.8	1.0	0.0	26.5	12.5	10.0
17	12.8	42.3	65.5	71.5	21.0	77.8	36.0	17.5	9.0	6.8	13.8	1.0	0.0	26.5	12.3	10.0
18	12.8	42.0	64.8	71.3	21.0	77.0	35.5	17.5	9.0	6.8	13.8	1.0	0.0	26.3	12.3	10.0
平均	13.4	45.0	69.1	75.7	22.0	82.7	38.5	18.4	9.5	7.0	14.4	1.1	0.0	29.0	13.0	10.4

【0057】表2において、実験No. 2と実験No. 5との比較により、同じ構成の塗料であっても、コンクリートパネルの平滑面に塗布した場合とALCパネルの凹凸面に塗布した場合とでは、NO除去率が倍以上に高くなることが分かる。

【0058】実験No. 1～4の比較により、同じALCパネルに塗布されていても塗料の酸化チタン微粒子含有率が高いほどNO除去率が高くなることが分かる。実験No. 4と実験No. 6との比較により、粉砕圧力以外は全く同じ製造方法である酸化チタン微粒子①と②であるが、粉砕圧力の高い酸化チタン微粒子②を含む塗料を塗布した実験No. 6の方がNO除去率が高く、粉砕圧力が大きいとNO除去率が高くなることが分かる。

【0059】実験No. 2, No. 7～12の比較により、同じALCパネルに塗布されていても塗料の酸化チタン微粒子の種類によってNO除去率が異なり、結晶粒径が小さいほどNO除去率が高くなることが分かる。

【0060】実験No. 2, No. 7～10の比較により、同じALCパネルに塗布されていても塗料の酸化チタン微粒子の種類によってNO除去率が異なり、同じアナターゼ型のみの結晶構造であっても、最高処理温度がより低いもの（結晶性が低いもの）ほどNO除去率が高くなることが分かる。

【0061】実験No. 2と実験No. 14との比較により、同じ含有率で酸化チタン微粒子を含有していてもバインダがシリコーン樹脂であるNo. 2の方が、バインダがフッ素樹脂であるNo. 14よりもNO除去率が高くなるとともに、水洗浄による光触媒作用の再生が容易であることが分かる。

【0062】実験No. 1と実験No. 15および16との比較により、同じ含有率で酸化チタン微粒子を含有して*50

20*いてもバインダがシリコーン樹脂であるNo. 1の方が、バインダがセメントであるNo. 15およびバインダが石膏であるNo. 16よりも、NO除去率が高くなることが分かる。

【0063】また、バインダがセメントや石膏である場合には、酸化チタン微粒子の含有率を50重量%以上にすることが難しいが、シリコーン樹脂をバインダとすれば酸化チタン微粒子の含有率を80重量%にすることも可能であり、シリコーン樹脂をバインダとして使用することの有効性が分かる。

30 【0064】このように、塗料に含有させる酸化チタン微粒子の性状や粒径、当該微粒子を構造物等の表面に存在させるためのバインダの種類、酸化チタン微粒子を存在させる構造物の材質等に応じて、光触媒作用の大きさは著しく異なるが、この実施例では、実際に、NO除去率が80%以上となる優れた建材を得ることができた。

<実施例B>

〔光触媒粉末の製造〕

実施例1

40 先ず、濃度がTiO₂換算で245g/リットルの硫酸チタン水溶液を、水酸化ナトリウム水溶液を用いて中和処理後、熟成することにより、アナターゼ型の二酸化チタン（種子結晶）を30g/リットル含むスラリーを得た。このスラリーを、濃度がTiO₂換算で230g/リットルの硫酸チタン水溶液に、硫酸チタンのTiO₂換算値に対してスラリー中のTiO₂が0.2重量%の比率となるように添加した。

【0065】この種子結晶を含む硫酸チタン水溶液1リットルを105℃に加熱して、5時間保持することにより加水分解を行った。加水分解により得られた含水酸化チタンスラリーを洗浄して濾過した後、固形物を110℃

で24時間加熱処理することにより含水酸化チタンから結晶水の除去を行った。加熱処理後の固形物を、衝撃粉碎機(不二パウダル(株)製アトマイザーAII-5型)を用い、粉碎ハンマーの周速度80m/secの条件で粉碎することにより、光触媒粉末(試料1)を得た。

実施例2

加熱処理条件を150℃で16時間としたこと以外は、実施例1と同様に処理して光触媒粉末(試料2)を得た。

実施例3

加熱処理条件を350℃で2時間としたこと以外は、実施例1と同様に処理して光触媒粉末(試料3)を得た。

比較例1

加熱処理条件を530℃で2時間としたこと以外は、実施例1と同様に処理して光触媒粉末(比較試料1)を得た。

比較例2

加熱処理条件を600℃で2時間としたこと以外は、実施例1と同様に処理して光触媒粉末(比較試料2)を得た。

比較例3

市販品であり、触媒学会の参照光触媒であるDegussa社のP-25を比較試料3とした。

実施例4

アナターゼ型の二酸化チタン(種子結晶)を含むスラリーの添加率を、硫酸チタニルのTiO₂換算値に対するスラリー中のTiO₂が2.0重量%となるようにしたこと以外は、実施例2と同様に処理して光触媒粉末(試料2-A1)を得た。

実施例5

アナターゼ型の二酸化チタン(種子結晶)を含むスラリーの添加率を、硫酸チタニルのTiO₂換算値に対するスラリー中のTiO₂が5.0重量%となるようにしたこと以外は、実施例2と同様に処理して光触媒粉末(試料2-A2)を得た。

実施例6

加水分解処理条件を105℃で1時間としたこと以外は、実施例2と同様に処理して光触媒粉末(試料2-B1)を得た。

実施例7

加水分解処理条件を105℃で3時間としたこと以外は、実施例2と同様に処理して光触媒粉末(試料2-B2)を得た。

実施例8

粉碎を、流体粉碎機により過熱圧縮空気を用いた方法で、粉碎圧力6.5kg/cm²の条件で行ったこと以外は、実施例1と同様に処理して光触媒粉末(試料1-C1)を得た。この光触媒粉末は、実施例Aで示した酸化チタン粒子①(古河機械金属(株)の商品「DN-21A(1)」)に相当する。

実施例9

粉碎を、流体粉碎機により過熱圧縮蒸気を用いた方法で、粉碎圧力9.5kg/cm²の条件で行ったこと以外は、実施例1と同様に処理して光触媒粉末(試料1-C2)を得た。この光触媒粉末は、実施例Aで示した酸化チタン粒子②(古河機械金属(株)の商品「DN-21A(2)」)に相当する。

実施例10

10 粉碎を、流体粉碎機により過熱圧縮空気を用いた方法で、粉碎圧力6.5kg/cm²の条件で行ったこと以外は、実施例2と同様に処理して光触媒粉末(試料2-C1)を得た。この光触媒粉末は、実施例Aで示した酸化チタン粒子③(古河機械金属(株)の商品「DN-1-0」)に相当する。

実施例11

粉碎を、流体粉碎機により過熱圧縮蒸気を用いた方法で、粉碎圧力9.5kg/cm²の条件で行ったこと以外は、実施例2と同様に処理して光触媒粉末(試料2-C2)を得た。

20 実施例12

硫酸チタニル水溶液中に、アナターゼ型の二酸化チタン(種子結晶)を含むスラリーとともに珪酸エチル(テトラエトキシシラン)を添加して加水分解したこと以外は、実施例2と同様に処理することにより光触媒粉末(試料2-D1)を得た。この光触媒粉末は、二酸化チタン微粒子の表面にSiO₂が付着している複合微粒子の集合体であった。この複合微粒子中のSiO₂の存在率は3重量%であった。

30 実施例13珪酸エチル(テトラエトキシシラン)の代わりに硫酸アルミニウムを添加して加水分解を行ったこと以外は、実施例12と同様に処理することにより、光触媒粉末(試料2-D2)を得た。この光触媒粉末は、二酸化チタン微粒子の表面にAl₂O₃が付着している複合微粒子の集合体であった。この複合微粒子中のAl₂O₃の存在率は3重量%であった。

実施例14

40 含水酸化チタンスラリー中に珪酸ナトリウムを添加した後、アンモニア水を用いて中和処理した後、洗浄、濾過を行ったこと以外は、実施例2と同様に処理することにより光触媒粉末(試料2-E1)を得た。この光触媒粉末は、二酸化チタン微粒子の表面にSiO₂が付着している複合微粒子の集合体であった。この複合微粒子中のSiO₂の存在率は3重量%であった。

実施例15

50 含水酸化チタンスラリー中に珪酸エチル(テトラエトキシシラン)の代わりに硫酸アルミニウムを添加して中和処理を行ったこと以外は、実施例14と同様に処理することにより、光触媒粉末(試料2-E2)を得た。この光触媒粉末は、二酸化チタン微粒子の表面にAl₂O₃が付着している複合微粒子の集合体であった。この複合

微粒子中の Al_2O_3 の存在率は3重量%であった。

実施例16

硫酸チタニル水溶液の加水分解を、 $85^\circ\text{C}\sim 95^\circ\text{C}$ に加熱した 50 g/l のゼオライトスラリーに、実施例1で得られた種子結晶を含む硫酸チタニル水溶液を滴下することにより混合した状態で行うこと以外は、実施例2と同様に処理して光触媒粉末(試料2-F1)を得た。この光触媒粉末は、二酸化チタン微粒子がゼオライトの表面に固定されている複合微粒子の集合体であった。この複合微粒子中のゼオライトの存在率は50重量%であった。ゼオライトとしては比表面積が $300\text{ m}^2/\text{g}$ であるモルデナイトを使用した。

実施例17

ゼオライトスラリーの代わりに活性炭スラリーを用いたこと以外は、実施例16と同様に処理して光触媒粉末(試料2-F2)を得た。この光触媒粉末は、二酸化チタン微粒子が活性炭の表面に固定されている複合微粒子の集合体であった。この複合微粒子中の活性炭の存在率は50重量%であった。活性炭としては比表面積が $2300\text{ m}^2/\text{g}$ のものを使用した。

実施例18

ゼオライトスラリーの代わりにシリカゲルスラリーを用いたこと以外は、実施例16と同様に処理して光触媒粉末(試料2-F3)を得た。この光触媒粉末は、二酸化チタン微粒子がシリカゲルの表面に固定されている複合微粒子の集合体であった。この複合微粒子中のシリカゲルの存在率は50重量%であった。シリカゲルとしては比表面積が $530\text{ m}^2/\text{g}$ のものを使用した。

実施例19

ゼオライトスラリーの代わりにシラスバルーンスラリーを用いたこと以外は、実施例16と同様に処理して光触媒粉末(試料2-F4)を得た。この光触媒粉末は、二酸化チタン微粒子がシラスバルーンの表面に固定されている複合微粒子の集合体であった。この複合微粒子中のシラスバルーンの存在率は50重量%であった。シラスバルーンとしては比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ のものを使用した。

実施例20

硫酸チタニル水溶液の加水分解処理に代えて、 50 g/l のゼオライトスラリーに、pHが5~7になるように、実施例1で得られた種子結晶を含む硫酸チタニル水溶液とアンモニアを同時に滴下して混合し、その後この混合物のpHが8になるようにアンモニアを添加して中和する中和処理を行った。そして、この中和処理後に洗浄、ろ過を行ったこと以外は、実施例2と同様に処理することにより光触媒粉末(試料2-G1)を得た。

【0066】この光触媒粉末は、二酸化チタン微粒子がゼオライトの表面に固定されている複合微粒子の集合体であった。この複合微粒子中のゼオライトの存在率は50重量%であった。ゼオライトとしては比表面積が $300\text{ m}^2/\text{g}$

$0\text{ m}^2/\text{g}$ であるモルデナイトを使用した。

実施例21

ゼオライトスラリーの代わりに活性炭スラリーを用いたこと以外は、実施例20と同様に処理して光触媒粉末(試料2-G2)を得た。この光触媒粉末は、二酸化チタン微粒子が活性炭の表面に固定されている複合微粒子の集合体であった。この複合微粒子中の活性炭の存在率は50重量%であった。活性炭としては比表面積が $2300\text{ m}^2/\text{g}$ のものを使用した。

10 実施例22

ゼオライトスラリーの代わりにシリカゲルスラリーを用いたこと以外は、実施例20と同様に処理して光触媒粉末(試料2-G3)を得た。この光触媒粉末は、二酸化チタン微粒子がシリカゲルの表面に固定されている複合微粒子の集合体であった。この複合微粒子中のシリカゲルの存在率は50重量%であった。シリカゲルとしては比表面積が $530\text{ m}^2/\text{g}$ のものを使用した。

実施例23

ゼオライトスラリーの代わりにシラスバルーンスラリーを用いたこと以外は、実施例16と同様に処理して光触媒粉末(試料2-G4)を得た。この光触媒粉末は、二酸化チタン微粒子がシラスバルーンの表面に固定されている複合微粒子の集合体であった。この複合微粒子中のシラスバルーンの存在率は50重量%であった。シラスバルーンとしては比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ のものを使用した。

実施例24

加水分解して得られた含水酸化チタンスラリーを洗浄し、ろ過後の固形物にゼオライトを混合したこと以外は、実施例2と同様に処理して光触媒粉末(試料2-H1)を得た。この光触媒粉末は、二酸化チタン微粒子がゼオライトの表面に固定されている複合微粒子の集合体であった。この複合微粒子中のゼオライトの存在率は50重量%であった。ゼオライトとしては比表面積が $300\text{ m}^2/\text{g}$ であるモルデナイトを使用した。

実施例25

ゼオライトの代わりに活性炭を用いたこと以外は、実施例24と同様に処理して光触媒粉末(試料2-H2)を得た。この光触媒粉末は、二酸化チタン微粒子が活性炭の表面に固定されている複合微粒子の集合体であった。この複合微粒子中の活性炭の存在率は50重量%であった。活性炭としては比表面積が $2300\text{ m}^2/\text{g}$ のものを使用した。

実施例26

ゼオライトの代わりにシリカゲルを用いたこと以外は、実施例24と同様に処理して光触媒粉末(試料2-H3)を得た。この光触媒粉末は、二酸化チタン微粒子がシリカゲルの表面に固定されている複合微粒子の集合体であった。この複合微粒子中のシリカゲルの存在率は50重量%であった。シリカゲルとしては比表面積が $530\text{ m}^2/\text{g}$

0 m² /g のものを使用した。

実施例 27

ゼオライトの代わりにシラスバルーンを用いたこと以外は、実施例 24 と同様に処理して光触媒粉末（試料 2-H4）を得た。この光触媒粉末は、二酸化チタン微粒子がシラスバルーンの表面に固定されている複合微粒子の集合体であった。この複合微粒子中のシラスバルーンが存在率は 50 重量% であった。シラスバルーンとしては比表面積が 10 m² /g のものを使用した。

【0067】以上の各実施例および比較例の光触媒粉末の製造条件等を下記の表 5 にまとめて示す。なお、表 5 において、粉碎方法の「*1」は衝撃粉碎機による粉碎を示し、「*2」は流体粉碎機による過熱圧縮空気を*

*いた粉碎を示し、「*3」は流体粉碎機による過熱圧縮蒸気を用いた粉碎を示す。

【0068】また、複合方法の「*4」は、複合化する物質を硫酸チタニル水溶液に添加して加水分解を行う方法を示し、「*5」は複合化する物質を含水酸化チタン中に添加して中和する方法を示し、「*6」は複合化する物質を硫酸チタニル水溶液に添加して加水分解を行う方法を示し、「*7」は複合化する物質を硫酸チタニル水溶液に添加して中和処理を行う方法を示し、「*8」は複合化する物質を含水酸化チタン中に添加して混合する方法を示す。

【0069】

【表 5】

実施例 No. 比較例 No.	試料 No.	種子 結晶 添加率 (wt%)	加水 分解 時間 (hr)	加熱処理		粉碎 方法	複合微粒子		
				温 度 (℃)	時 間 (hr)		複合化合物	含有率 (wt%)	複合 方法
実施例 1	1	0.2	5	110	24	*1	—	—	—
実施例 2	2	0.2	5	150	16	*1	—	—	—
実施例 3	3	0.2	5	350	2	*1	—	—	—
比較例 1	比較試料 1	0.2	5	530	2	*1	—	—	—
比較例 2	比較試料 2	0.2	5	600	2	*1	—	—	—
実施例 4	2-A1	2.0	5	150	16	*1	—	—	—
実施例 5	2-A2	5.0	5	150	16	*1	—	—	—
実施例 6	2-B1	0.2	1	150	16	*1	—	—	—
実施例 7	2-B2	0.2	3	150	16	*1	—	—	—
実施例 8	1-C1	0.2	5	110	24	*2	—	—	—
実施例 9	1-C2	0.2	5	110	24	*3	—	—	—
実施例 10	2-C1	0.2	5	150	16	*2	—	—	—
実施例 11	2-C2	0.2	5	150	16	*3	—	—	—
実施例 12	2-D1	0.2	5	150	16	*1	SiO ₂	3	*4
実施例 13	2-D2	0.2	5	150	16	*1	Al ₂ O ₃	3	*4
実施例 14	2-E1	0.2	5	150	16	*1	SiO ₂	3	*5
実施例 15	2-E2	0.2	5	150	16	*1	Al ₂ O ₃	3	*5
実施例 16	2-F1	0.2	5	150	16	*1	ゼオライト	50	*6
実施例 17	2-F2	0.2	5	150	16	*1	活性炭	50	*6
実施例 18	2-F3	0.2	5	150	16	*1	シリカ粉	50	*6
実施例 19	2-F4	0.2	5	150	16	*1	シラスバルーン	50	*6
実施例 20	2-G1	0.2	5	150	16	*1	ゼオライト	50	*7
実施例 21	2-G2	0.2	5	150	16	*1	活性炭	50	*7
実施例 22	2-G3	0.2	5	150	16	*1	シリカ粉	50	*7
実施例 23	2-G4	0.2	5	150	16	*1	シラスバルーン	50	*7
実施例 24	2-H1	0.2	5	150	16	*1	ゼオライト	50	*8
実施例 25	2-H2	0.2	5	150	16	*1	活性炭	50	*8
実施例 26	2-H3	0.2	5	150	16	*1	シリカ粉	50	*8
実施例 27	2-H4	0.2	5	150	16	*1	シラスバルーン	50	*8

【0070】〔光触媒粉末の物性〕前記各試料の結晶状態を調べるために X 線回折を行った。比較試料 3 ではアナターゼ型結晶構造に起因するピークとルチル型結晶構造に起因するピークの両方が見られたが、他の試料ではアナターゼ型結晶構造に起因するピークのみが見られた。

【0071】得られた X 線回折データから、Schel※

※1er の式を用いて各試料の TiO₂ の結晶子径を算出した。また、BET 一点法により各試料の比表面積を測定した。また、各試料中の TiO₂ 含有率を調べるために、JIS-K5116-6.4 に従って分析した。

【0072】これらの結果を表 6 にまとめて示す。

【0073】

【表 6】

実施例No 比較例No	試料No	TiO ₂ の 結晶型	TiO ₂ の 結晶子径 (nm)	比表面積 (m ² /g)	TiO ₂ の 含有率 (%)
実施例1	1	アナターゼ	6.8	310	87.3
実施例2	2	アナターゼ	9.0	280	88.9
実施例3	3	アナターゼ	14.1	125	95.1
比較例1	比較試料1	アナターゼ	22.2	70	96.9
比較例2	比較試料2	アナターゼ	24.2	58	97.6
比較例3	比較試料2 (P-25)	アナターゼ +ルチル	20.0	78	98.4
実施例4	2-A1	アナターゼ	8.4	308	88.2
実施例5	2-A2	アナターゼ	8.1	320	87.9
実施例6	2-B1	アナターゼ	8.5	305	88.2
実施例7	2-B2	アナターゼ	8.8	300	88.6
実施例8	1-C1	アナターゼ	6.8	320	87.3
実施例9	1-C2	アナターゼ	6.8	340	87.3
実施例10	2-C1	アナターゼ	9.0	290	88.9
実施例11	2-C2	アナターゼ	9.0	308	88.9
実施例12	2-D1	アナターゼ	8.5	287	86.5
実施例13	2-D2	アナターゼ	8.9	282	86.4
実施例14	2-E1	アナターゼ	8.0	285	86.6
実施例15	2-E2	アナターゼ	8.6	280	86.4
実施例16	2-F1	アナターゼ	10.9	270	46.4
実施例17	2-F2	アナターゼ	7.8	1930	46.3
実施例18	2-F3	アナターゼ	8.5	352	46.4
実施例19	2-F4	アナターゼ	9.2	155	46.5
実施例20	2-G1	アナターゼ	9.5	254	46.1
実施例21	2-G2	アナターゼ	7.9	1351	45.9
実施例22	2-G3	アナターゼ	8.6	335	45.9
実施例23	2-G4	アナターゼ	8.9	120	46.0
実施例24	2-H1	アナターゼ	7.8	155	47.2
実施例25	2-H2	アナターゼ	7.5	1595	47.1
実施例26	2-H3	アナターゼ	8.3	349	47.2
実施例27	2-H4	アナターゼ	9.0	139	47.3

【0074】実施例1、2、3、比較例1、2の比較から、加熱処理温度が低いほど結晶子径は小さく、比表面積は大きくなることが分かる。実施例1、2、3と比較例3との比較では、実施例1、2、3は比較例3より結晶子径が小さく、比表面積は大きくなることが分かる。また、加熱処理温度が低いほど結晶性が低く、二酸化チタン微粒子の表面に水酸基が残留する程度が多くなって、TiO₂含有率が低くなることが分かる。

【0075】実施例2と実施例4、5の比較から、硫酸チタンル水溶液中の種子結晶含有率を高くすると、結晶子径はより小さく、比表面積はより大きくなることが分かる。

【0076】実施例2と実施例6、7の比較から、加水分解時間を短くすると、結晶子径はより小さく、比表面積はより大きくなることが分かる。実施例1と実施例8、9の比較から、粉碎強度を強くすると、結晶子径に変化は見られないが、比表面積はより大きくなることが分かる。

【0077】実施例2と実施例10、11の比較から、粉碎強度を強くすると、結晶子径に変化は見られない * 50

* が、比表面積はより大きくなることが分かる。実施例2と実施例12、13、14、15の比較から、TiO₂微粒子にSiO₂もしくはAl₂O₃を複合化させた複合微粒子は、同一条件で製造された単独のTiO₂微粒子と比較して、TiO₂の結晶子径はやや小さくなるが、比表面積は若干大きくなることが分かる。

【0078】実施例2と実施例16～27の比較から、TiO₂微粒子を多孔質粒子に複合化させた複合微粒子は、同一条件で製造された単独のTiO₂微粒子と比較した場合、TiO₂の結晶子径および複合微粒子の比表面積は多孔質粒子の性状に大きく影響されることが分かる。

〔評価〕前記各光触媒粉末による窒素酸化物の除去効果を評価するための実験を、前述の図4に示す実験装置を用いて行った。

【0079】ここでは、実施例Aと異なり、反応セル9の容器91内に建材10に代えて、前記各光触媒粉末を圧力10kg/cm²で成形した円板状の成形体(厚さ2mm、直径20mm、重量0.5g)を10枚並べて収めた。そして、常温常圧下で、以下の方法により窒素

酸化物の除去率の測定を行った。

①定量エアープンプ3により取り込んで相対湿度調整部4を通した空気と、ポンプ6からの一酸化窒素の標準ガスを、各流量に調節されたガス流量調節弁5を通して反応ガス混合器7に導入することにより、入口側の三方バルブ81を介して光触媒成形体10が設置された反応セル9内に、相対湿度50%、一酸化窒素濃度0.4ppmの反応ガスを毎分5リットル流す。

②これと同時に、ブラックライト蛍光灯17を発光させて反応セル9の上面に紫外線を照射し、酸化チタンの光触媒作用による一酸化窒素の酸化反応を生じさせる。このとき、光触媒成形体10の表面への紫外線強度が1mW/cm²となるようにする。

③各三方バルブ81、82を切り換えて、反応セル9の入口と出口における通気ガス中の一酸化窒素(NO)濃

度をそれぞれ窒素酸化物濃度計16で測定する。出口濃度については、紫外線照射時点から5時間後と10時間後に測定する。測定値から、反応セル9内での反応による一酸化窒素除去率を求める。

【0080】なお、一酸化窒素(NO)は光触媒成形体10により酸化されるが、全ての一酸化窒素が硝酸(HNO₃)までは酸化されずに一部が二酸化窒素(NO₂)として出口に到達するため、この二酸化窒素(NO₂)の出口濃度も測定する。また、一酸化窒素と二酸化窒素の出口濃度の合計を窒素酸化物(NO_x)出口濃度として算出する。これらの結果を下記の表7および表8に示す。表8の〔 〕内の数値は、光触媒粉末がTiO₂100%である場合の換算値を示す。

【0081】

【表7】

25

26

実施例No 比較例No	試料No	出口NO濃度 (ppm)		出口NO ₂ 濃度 (ppm)		出口NO _x 濃度 (ppm)	
		5時間後	10時間後	5時間後	10時間後	5時間後	10時間後
実施例1	1	0.249	0.253	0.050	0.051	0.299	0.304
実施例2	2	0.264	0.267	0.060	0.062	0.324	0.329
実施例3	3	0.288	0.290	0.062	0.065	0.350	0.355
比較例1	比較試料1	0.305	0.306	0.058	0.064	0.363	0.370
比較例2	比較試料2	0.327	0.328	0.057	0.065	0.384	0.393
比較例3	比較試料3 (P-25)	0.301	0.304	0.085	0.092	0.386	0.396
実施例4	2-A1	0.259	0.262	0.052	0.053	0.311	0.315
実施例5	2-A2	0.256	0.260	0.051	0.052	0.307	0.312
実施例6	2-B1	0.259	0.262	0.053	0.054	0.312	0.316
実施例7	2-B2	0.261	0.264	0.053	0.054	0.314	0.318
実施例8	1-C1	0.244	0.248	0.049	0.050	0.293	0.299
実施例9	1-C2	0.238	0.243	0.048	0.049	0.286	0.292
実施例10	2-C1	0.257	0.260	0.051	0.052	0.308	0.312
実施例11	2-C2	0.255	0.258	0.050	0.051	0.305	0.309
実施例12	2-D1	0.266	0.270	0.055	0.056	0.321	0.326
実施例13	2-D2	0.267	0.271	0.054	0.055	0.321	0.326
実施例14	2-E1	0.267	0.270	0.056	0.056	0.323	0.326
実施例15	2-E2	0.265	0.270	0.055	0.056	0.320	0.326
実施例16	2-F1	0.275	0.278	0.042	0.042	0.317	0.320
実施例17	2-F2	0.275	0.277	0.035	0.035	0.310	0.312
実施例18	2-F3	0.276	0.280	0.038	0.038	0.314	0.318
実施例19	2-F4	0.274	0.277	0.045	0.045	0.319	0.322
実施例20	2-G1	0.280	0.284	0.043	0.042	0.323	0.327
実施例21	2-G2	0.279	0.283	0.034	0.034	0.313	0.317
実施例22	2-G3	0.279	0.284	0.039	0.039	0.318	0.323
実施例23	2-G4	0.281	0.285	0.047	0.047	0.328	0.332
実施例24	2-H1	0.266	0.270	0.041	0.040	0.306	0.311
実施例25	2-H2	0.267	0.270	0.035	0.035	0.302	0.305
実施例26	2-H3	0.267	0.270	0.038	0.038	0.305	0.309
実施例27	2-H4	0.269	0.272	0.045	0.046	0.314	0.318

【0082】

* * 【表8】

実施例No 比較例No	試料No	NO除去率(%)		NOx 除去率(%)	
		5時間後	10時間後	5時間後	10時間後
実施例1	1	37.8 [43.3]	36.8 [42.2]	25.3 [29.0]	24.0 [27.5]
実施例2	2	34.0 [38.2]	33.3 [37.5]	19.0 [21.4]	17.8 [20.0]
実施例3	3	28.0 [29.4]	27.5 [28.9]	12.5 [13.1]	11.3 [11.9]
比較例1	比較試料1	23.8 [24.6]	23.5 [24.3]	9.3 [9.6]	7.5 [7.7]
比較例2	比較試料2	18.3 [18.8]	18.0 [18.4]	4.0 [4.1]	1.8 [1.8]
比較例3	比較試料3 (P-25)	24.8 [25.2]	24.0 [24.4]	3.5 [3.6]	1.0 [1.0]
実施例4	2-A1	35.3 [40.0]	34.5 [39.1]	22.3 [25.3]	21.3 [24.1]
実施例5	2-A2	36.0 [41.0]	35.0 [39.8]	23.3 [26.5]	22.0 [25.0]
実施例6	2-B1	35.3 [40.0]	34.5 [39.1]	22.0 [24.9]	21.0 [23.8]
実施例7	2-B2	34.8 [39.3]	34.0 [38.4]	21.5 [24.3]	20.5 [23.1]
実施例8	1-C1	39.0 [44.7]	38.0 [43.5]	26.8 [30.7]	25.3 [29.0]
実施例9	1-C2	40.5 [46.4]	39.3 [45.0]	28.5 [32.6]	27.0 [30.9]
実施例10	2-C1	35.6 [40.0]	35.0 [39.4]	23.0 [25.9]	22.0 [24.7]
実施例11	2-C2	36.3 [40.8]	35.5 [39.9]	23.8 [26.8]	22.8 [25.6]
実施例12	2-D1	33.5 [38.7]	32.5 [37.6]	19.8 [22.9]	18.5 [21.4]
実施例13	2-D2	33.3 [38.5]	32.3 [37.4]	19.8 [22.9]	18.5 [21.4]
実施例14	2-E1	33.3 [38.5]	32.5 [37.5]	19.3 [22.3]	18.5 [21.4]
実施例15	2-E2	33.8 [39.1]	32.5 [37.6]	20.0 [23.1]	18.5 [21.4]
実施例16	2-F1	31.3 [67.5]	30.5 [65.7]	20.8 [44.8]	20.0 [43.1]
実施例17	2-F2	31.3 [67.6]	30.8 [66.5]	22.5 [48.6]	22.0 [47.5]
実施例18	2-F3	31.0 [66.8]	30.0 [64.7]	21.5 [46.3]	20.5 [44.2]
実施例19	2-F4	31.5 [67.7]	30.8 [66.2]	20.3 [43.7]	19.5 [41.9]
実施例20	2-G1	30.0 [65.1]	29.0 [62.9]	19.3 [41.9]	18.3 [39.7]
実施例21	2-G2	30.3 [66.0]	29.3 [63.8]	21.8 [47.5]	20.8 [45.3]
実施例22	2-G3	30.3 [66.0]	29.0 [63.2]	20.5 [44.7]	19.3 [42.0]
実施例23	2-G4	29.8 [64.8]	28.8 [62.6]	18.0 [39.1]	17.0 [37.0]
実施例24	2-H1	33.5 [71.0]	32.5 [68.9]	23.5 [49.8]	22.3 [47.2]
実施例25	2-H2	33.3 [70.7]	32.5 [69.0]	24.5 [52.0]	23.8 [50.5]
実施例26	2-H3	33.3 [70.6]	32.3 [68.4]	23.8 [50.4]	22.8 [48.3]
実施例27	2-H4	32.8 [69.3]	32.0 [67.7]	21.5 [45.5]	20.5 [43.3]

※ []内はTiO₂ 100%換算値

【0083】これらの結果から、実施例1、2、3、比較例1、2、3の比較により、二酸化チタン微粒子の種類によってNO、NOx 除去率が異なり、結晶粒径が小さいほどNO、NOx 除去率が高くなることが分かり、実施例1、2、3は、比較例3のよりNO、NOx 除去率が高くなること分かる。

【0084】実施例2と実施例4、5との比較により、種子結晶添加率の高い硫酸チタン水溶液から作製された二酸化チタン微粒子の方が、NO、NOx 除去率が高くなること分かる。

【0085】実施例2と実施例6、7との比較により、硫酸チタン水溶液の加水分解時間が短い方が、得られる二酸化チタン微粒子のNO、NOx 除去率は高くなること分かる。

* 【0086】実施例1と実施例8、9との比較により、粉砕強度の強い粉砕方法で作製された二酸化チタン微粒子の方が、NO、NOx 除去率が高くなること分かる。実施例2と実施例10、11との比較により、粉砕強度の強い粉砕方法で作製された二酸化チタン微粒子の方が、NO、NOx 除去率が高くなること分かる。

【0087】実施例2と実施例12、13との比較により、二酸化チタン微粒子とSiO₂もしくはAl₂O₃との複合微粒子は、二酸化チタン微粒子単体のものと比較して、出口NO₂ 濃度が低く抑えられてNOx 除去率が高くなり、NOx 除去効果がより長く持続することが分かる。

【0088】実施例2と実施例14、15との比較により、二酸化チタン微粒子とSiO₂もしくはAl₂O₃

との複合微粒子は、二酸化チタン微粒子単体のものと比較して、出口NO₂濃度が低く抑えられてNO_x除去率が高くなり、NO_x除去効果がより長く持続することが分かる。

【0089】実施例2と実施例16～27との比較により、二酸化チタン微粒子と多孔質粒子との複合微粒子は、二酸化チタン微粒子単体のものと比較して、多孔質粒子の吸着性能により出口NO₂濃度が低く抑えられてNO_x除去率が高くなり、NO_x除去効果がより長く持続することが分かる。

＜実施例C＞光触媒粉末として、実施例Aで挙げた古河機械金属(株)のDN21-A(1)を用い、樹脂液として下記の表9に示す1～10のいずれかを用い、No. 20～30では添加剤として、活性炭(太平科学産業

* (株)製活性炭素、MA印)および/またはFe₃O₄(和光純薬工業(株)製試薬、四三酸化鉄)からなる微粒子を用い、浅田鉄工(株)製のペイントシェーカーで十分に混合することにより、樹脂液に光触媒粉末(および添加剤)が分散混合された塗料を作製した。

【0090】このとき、塗料の溶剤を除いた全重量に対する光触媒粉末の含有率、添加剤の光触媒粉末に対する置換率が、実験No.毎に各設定値となるように調製した。なお、活性炭とFe₃O₄微粒子の両方を添加する場合

【0091】

【表9】

	商品名 (全て樹トウへの商品)	樹脂液の種類	加水分解物含有率
①	ポーセリン#200クリアー	シリコン樹脂液	40重量%
②	ポーセリン#300クリアー	シリコン樹脂液	60重量%
③	ポーセリン#500クリアー	シリコン樹脂液	18重量%
④	ガルヴァー#800クリアー	シリコン樹脂液	80重量%
⑤	トアアクロンDXクリアー	アクリル系樹脂液	—
⑥	ニューメガット#2000クリアー	フルオロエチレン系樹脂液	—
⑦	ネオグリブトン#100クリアー	アルキド系樹脂液	—
⑧	トアウレタン#100クリアー	ウレタン系樹脂液	—
⑨	シリコンワイド#700クリアー	シリコンアクリル系樹脂	—
⑩	ガーメット#1000クリアー	フッ化ビニリデン系樹脂	—

シリコン樹脂液：オルガノアルコキシシランの部分加水分解縮合物を含有するシリコン樹脂液
加水分解物含有率：オルガノアルコキシシランの部分加水分解縮合物/全オルガノアルコキシシラン

【0092】なお、樹脂液①～③はシリカ微粒子を含有し、樹脂液④はメチルシリケートおよびエチルシリケートを含有している。このようにして調製された塗料を、表10に示す各板材の表面にエアスプレー塗装により塗布量150g/m²で塗布し、170度で20分間乾燥することにより、表11に示す構成の各建材を作製し

※た。なお、パネル②～⑥は、下塗り塗料として(株)トウペ製のエポキシ樹脂系塗料タイトプライマーを、予め表面に塗布量150g/m²で塗布して乾燥させたものを使用した。

【0093】

【表10】

	名称	材質	備考
①	ALC	軽量気泡コンクリート	日本シボレックス工業(株)製
②	ステンレス板	冷間圧延ステンレス鋼板	JIS-G4305で規定するSUS304
③	銅板	冷間圧延銅板	JIS-G3141で規定するSPCC-D
④	亜鉛メッキ銅板	溶融亜鉛メッキ銅板	JIS-G3302で規定するSGCC
⑤	アルミ板	アルミ合金板	JIS-H4000で規定するA-1100P
⑥	フレキシブル板	繊維強化セメント板	JIS-A5430で規定するもの
⑦	サイディング板	窯業系サイディング	JIS-A5422で規定するもの

【0094】得られた建材のNO除去率を、実施例Aと同様にして評価した。また、各組成の塗料の状態について、7日間常温の室内に静置した後の沈殿と変色を目視にて調べ、沈殿や変色が全く生じなかった場合を

「○」、沈殿や変色が少し生じた場合を「△」、硬い沈

★殿が生じたり著しい変色が生じた場合を「×」で表した。

【0095】また、建材表面の塗膜の状態を調べ、割れ、膨れ、剥がれ等が全く生じなかった場合を「○」、割れ、膨れ、剥がれ等が少し生じた場合を「△」、割

31

れ、膨れ、剥がれ等が明らかに生じた場合を「×」で表した。また、塗膜の付着性をJIS-K5400-8、5.3に規定するカットテープ法により調べ、10点法で評価した。

【0096】また、耐水性として、各建材を常温の水に1週間浸漬した後の塗膜の状態を、前記と同様にして調*

32

*べた。また、耐候性として、各建材を屋外に1カ月暴露した後の塗膜の状態を、前記と同様にして調べた。

【0097】これらの試験の結果を下記の表11に併せて示す。

【0098】

【表11】

	光触媒粉末含有率(重量%)	樹脂液	パネル	添加剤の割合(重量%)	塗料の状態	塗膜の状態	付着性	耐水性	耐候性	NO除去率(%)
1	85	①	①	—	○	×	0	—	—	—
2	80	①	①	—	○	△	4	△	△	76
3	75	①	①	—	○	○	10	○	○	69
4	70	①	①	—	○	○	10	○	○	45
5	65	①	①	—	○	○	10	○	○	30
6	60	①	①	—	○	○	10	○	○	20
7	50	①	①	—	○	○	10	○	○	13
8	40	①	①	—	○	○	10	○	○	9
9	30	①	①	—	○	○	10	○	○	7
10	20	①	①	—	○	○	10	○	○	2
11	65	②	①	—	○	○	10	○	○	19
12	65	③	①	—	×	○	10	○	○	19
13	65	④	①	—	△	○	10	○	○	15
14	65	⑤	①	—	△	○	10	○	×	14
15	65	⑥	①	—	△	○	10	○	○	12
16	65	⑦	①	—	△	○	10	○	×	11
17	65	⑧	①	—	△	○	10	○	×	13
18	65	⑨	①	—	△	○	10	○	×	11
19	65	⑩	①	—	△	○	10	○	○	13
20	70	①	①	*1	0.5	○	10	○	○	60
21	70	①	①	1	1	○	10	○	○	47
22	69	①	①	3	3	○	10	○	○	48
23	69	①	①	5	5	○	10	○	○	51
24	68	①	①	10	10	○	10	○	○	54
25	67	①	①	15	15	○	10	○	○	55
26	66	①	①	20	20	○	10	○	○	40
27	70	①	①	*2	0.5	○	10	○	○	43
28	69	①	①	3	3	○	10	○	○	45
29	68	①	①	10	10	○	10	○	○	46
30	66	①	①	20	20	○	10	○	○	50
31	70	①	①	*3	0.5	○	10	○	○	46
32	69	①	①	3	3	○	10	○	○	48
33	68	①	①	10	10	○	10	○	○	47
34	66	①	①	20	20	○	10	○	○	50
35	65	①	②	—	—	○	10	○	○	7
36	65	①	③	—	—	○	10	○	○	7
37	65	①	④	—	—	○	10	○	○	8
38	65	①	⑤	—	—	○	10	○	○	8
39	65	①	⑥	—	—	○	10	○	○	7
40	65	①	⑦	—	—	○	10	○	○	8

*1:活性炭 *2:Fe₂O₃ *3:活性炭+Fe₂O₃

【0099】No. 1～10では、同じシリコン樹脂液①を用い、光触媒粉末の添加量を変化させているが、光触媒粉末の含有率が高いほどNO除去率が高くなるが、80重量%を超えると塗膜が形成されなかった。また、光触媒粉末の含有率が30重量%未満であると、NO除去率が5%未満と低くなり、光触媒粉末による窒素酸化物の除去効果が不十分であることが分かる。

【0100】したがって、塗料の溶剤を除いた全重量に対する光触媒粉末の含有率は30～80重量%であることが好ましい。また、塗膜の状態や耐水性および耐候性と窒素酸化物の除去効果との兼ね合いから、この含有率は50～75重量%であるとより好ましく、60～75重量%であるとさらに好ましいことが分かる。

【0101】No. 5およびNo. 11～13は、全オルガノアルコキシシランに対するオルガノアルコキシシラン※50

※の部分加水分解縮合物の含有率が異なるシリコン樹脂液を用いていること、およびNo. 5とNo. 11とNo. 12はシリコン樹脂液中にシリカ微粒子を含有しているがNo. 13はシリカ微粒子を含有していないこと以外は、全て同じ条件のものである。

【0102】部分加水分解縮合物の含有率が20重量%未満であるNo. 12は、塗料の状態が悪いことが分かる。No. 13は部分加水分解縮合物の含有率が80重量%以上と高いが、塗膜の状態が悪く、窒素酸化物の除去効果が低くなっている。これは、No. 13で使用したシリコン樹脂液に、シリカ微粒子が含有されていないことに起因すると予想される。したがって、塗料の樹脂液として、シリカ系微粒子を含有するシリコン樹脂液を用いることが好ましい。

【0103】No. 14～19は、それぞれアクリル系樹

33

脂液、フルオロエチレン系樹脂液、アルキド系樹脂液、ウレタン系樹脂液、シリコンアクリル系樹脂液、フッ化ビニリデン系樹脂液を用いた例であるが、シリコン樹脂液を用いた以外は同じ条件である No. 5 と比較して、塗料の状態や耐候性が悪いことが分かる。

【0104】No. 20～No. 26 は、添加剤として活性炭を、光触媒粉末に対する置換率で 0.5%～20% 含有する例であるが、含有しない点以外は同一条件である No. 4 と比較して、窒素酸化物の除去効果が高くなることが分かる。

【0105】No. 27～No. 30 は、添加剤として四酸化三鉄 (Fe_3O_4) を、光触媒粉末に対する置換率で 0.5%～20% 含有する例であるが、含有量が光触媒粉末に対する置換率で 10% 以上となると、No. 4 と比較して窒素酸化物の除去効果が高くなることが分かる。

【0106】No. 31～No. 34 は、添加剤として重量比で 1:1 の四酸化三鉄 (Fe_3O_4) と活性炭を、光触媒粉末に対する置換率で 0.5%～20% 含有する例であるが、含有しない点以外は同一条件である No. 4 と比較して、窒素酸化物の除去効果が高くなることが分かる。

【0107】No. 35～No. 40 は、それぞれステンレス板、銅板、亜鉛メッキ銅板、アルミ板、フレキシブル板、サイディング板を用いた例であるが、ALC パネルを用いた以外は同じ条件である No. 5 と比較して、窒素酸化物の除去効果が低いことが分かる。これは、ALC パネルの表面に凹凸があるため、表面積が大きい分だけ、窒素酸化物が塗膜に接触しやすくなることに起因する。

【0108】なお、前記各実施例においては、本発明の光触媒粉末の窒素酸化物除去効果について述べてあるが、本発明の光触媒粉末は、窒素酸化物除去以外の環境

34

中の有害物質除去および環境浄化用の光触媒としても当然に活性が高いものである。

【0109】

【発明の効果】以上説明したように、請求項 1 および請求項 4～6 の光触媒粉末は、光触媒としての活性が従来より高く、環境中の有害物質除去および環境浄化について非常に高い効果が得られる。特に、請求項 4～6 によれば、光触媒活性の持続時間が長い光触媒粉末が得られる。

10 【0110】請求項 2 および 3 の方法によれば、請求項 1 の光触媒粉末が容易に得られる効果がある。請求項 7～11 の塗料によれば、屋外における塗膜の耐久性が高いため、光触媒作用が長期に渡って発揮される。

【0111】請求項 12 および 13 によれば、大気中の窒素酸化物等の有害物質を効果的に除去できる建材が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の一実施形態に相当する建材の概略断面図である。

20 【図 2】図 1 の部分拡大図である。

【図 3】実施例で使用した各酸化チタンの X 線回折チャートを示すグラフである。

【図 4】本発明における光触媒粉末（二酸化チタン微粒子または二酸化チタンの複合微粒子）、塗料、および建材による窒素酸化物の除去効果を評価するために、実施例で使用した実験装置を示す概略構成図である。

【符号の説明】

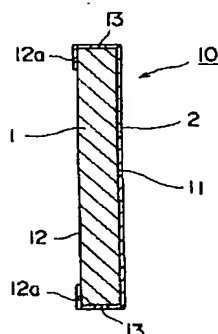
1 ALC パネル（板材）

2 塗膜

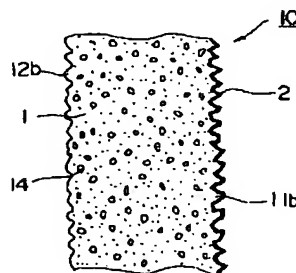
30 10 建材、光触媒成形体

11b 凹凸

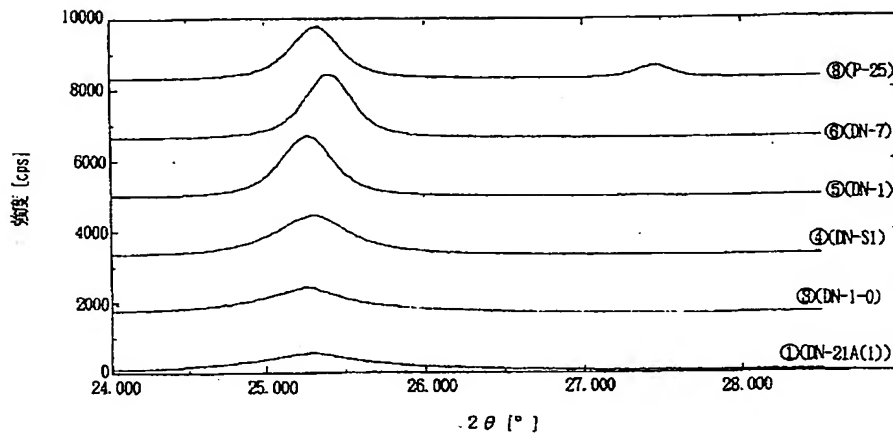
【図 1】



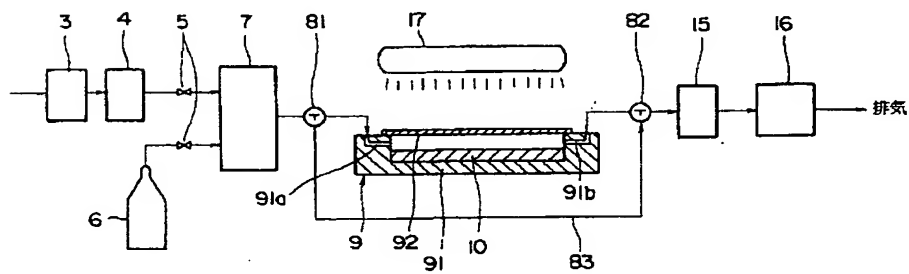
【図 2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

C O 1 G 23/047

E O 4 B 1/62

E O 4 C 2/04

識別記号

FI

E O 4 B 1/62

$$Z$$

E O 4 C 2/04

D

B O 1 D. 53/36

J

(72)発明者 永井 隆

大阪府大阪市西淀川区大野三丁目7番196

号 古河機械金属株式会社大阪工場内

(72) 発明者 稲田 邦成

三重県阿山郡伊賀町大字柘植町2700 株式

会社トウペ関西技術研究所内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.